

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-123129

(43)Date of publication of application : 10.05.1990

(51)Int.Cl. C08G 63/60

(21)Application number : 63-278258	(71)Applicant : TORAY IND INC
(22)Date of filing : 01.11.1988	(72)Inventor : TAMURA SHINICHI MATSUKI TOMIJI KUWATA JOSHIN

(54) SHAPE MEMORIZING RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic composition, moldable in a molten state, having shape memorizing function by blending an aromatic polyester unit with an aliphatic polylactone so as to satisfy a specific condition.

CONSTITUTION: (A) A high-melting crystalline segment consisting essentially of an aromatic polyester unit is copolymerized with (B) a low-melting polymer segment of aliphatic polylactone having ≥ 0.5 cal/g heat of fusion of fusion peak occurring at 0°C-80°C in differential scanning calorimeter so as to make 60-99wt.%, especially 80-98wt.% content of the component B. Polybutyleneterephthalate and poly(ϵ -caprolactone) are used as the crystalline aromatic polyester and the aliphatic lactone, respectively.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-123129

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 63/60

識別記号
NPS

庁内整理番号
6904-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)5月10日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 形状記憶性樹脂

⑯ 特 願 昭63-278258

⑰ 出 願 昭63(1988)11月1日

⑱ 発 明 者 田 村 真 一 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場
内
⑱ 発 明 者 松 木 富 二 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場
内
⑱ 発 明 者 桑 田 浄 伸 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場
内
⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

形状記憶性樹脂

2. 特許請求の範囲

- (1) 芳香族ポリエステル単位を主成分とする高融点結晶性セグメントと脂肪族ポリラクトンを低融点重合体セグメントとするポリエステルブロック共重合体において、脂肪族ポリラクトンセグメントの含量が該共重合体の80重量%から99重量%の範囲であり、かつ示差走査熱量計において0℃から80℃の温度に発現する融解ピークの融解熱が0.5 cal/g以上であることを特徴とする形状記憶性樹脂。
- (2) 結晶性芳香族ポリエステルがポリブチレンテレフタレートである特許請求の範囲第1項記載の形状記憶性樹脂。
- (3) 脂肪族ポリラクトンがポリ(ε-カプロラクトン)である特許請求の範囲第1項記載の形状記憶性樹脂。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、形状記憶性樹脂に関するものである。さらに詳しくは溶融成形可能な熱可塑性ポリエステル系の新規形状記憶性樹脂に関するものである。

<従来の技術>

形状記憶とは材料が元(成形時)の形状を記憶しており、低温あるいは高温下で変形しても加熱することにより元の形状に戻る現象のことである。

近年、ポリノルボルネン、トランスポリイソブレン等の上記現象を有する形状記憶樹脂がいくつか発表されている(特開昭59-53528号公報、同62-88025号公報)。これらは、従来の形状記憶合金に比べて安価であり、その特異的な特性を利用して、エレクトロニクス、メディカル、自動車関連部品、建築分野等から注目されている。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら上記の形状記憶樹脂は形状記憶性を発現させるために、著しく高い重合度のものを

用いる必要があったり、あるいは架橋等を行う必要があった。それ故、熔融粘度が著しく高くなり、高温、高压の成形条件が必要であり、特に射出成形性が低かったり、あるいはリサイクル使用が困難であったりと樹脂の成形性に関しては必ずしも満足な状況とは言えない。

本発明者らは、以上のような状況をふまえ、新規な、熱可塑性であり熔融成形可能な形状記憶機能を有するポリマの開発を課題として鋭意検討した。その結果、以下に示すような特定の構成成分を持ち、特定の条件を満足するポリマが課題を解決することを見だし、本発明に到達した。

<課題を解決するための手段>

すなわち、本発明は芳香族ポリエステル単位を主成分とする高融点結晶性セグメント（ハードセグメントとも呼ぶ）と脂肪族ポリラク톤を低融点重合体セグメント（ソフトセグメントとも呼ぶ）とするポリエステルブロック共重合体において、脂肪族ポリラクトンセグメントの含量が該共重合体の60重量%から99重量%の範囲であり、か

酸を挙げることができる。これらは単独あるいは2種以上の混合物として使用できる。該芳香族ジカルボン酸は高融点結晶性セグメントを構成する主成分であるが、これとともにコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、および1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などを共重合することができる。これらについても単独あるいは2種以上の混合物として使用できる。

また、ジオール成分としては、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノールなどの炭素数2～12の脂肪族ジオール、脂環族ジオールを挙げることができ、単独またはそれらの混合物としての使用が可能である。

結晶性芳香族ポリエステルの好適な例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートなどを挙げることができる。このうち

つ示差走査熱量計において0℃から80℃の温度に発現する融解ピークの融解熱が0.5 cal/g以上であることを特徴とする形状記憶性樹脂を提供するものである。

結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を反応させて得られる弾性ポリエステル共重合体は特定の組成においてすでに公知である（たとえば、特公昭48-4116号公報、同48-4116号公報）。しかしながら、ポリエステルブロック共重合体が発明の特許請求の範囲に示された条件を満たすときに初めて、特異的にも形状記憶効果を発現することは本発明によって明らかにされたものであり、驚くべきことである。

本発明の形状記憶性樹脂において、熱可塑性ポリエステルブロック共重合体の結晶性芳香族ポリエステル単位を構成するジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン

特に好適なものはポリブチレンテレフタレートである。これらのポリエステルは、単独または共重合体として使用することができる。また、これらのポリエステルの成分以外の上記ジカルボン酸およびジオール成分を共重合しても差し支えない。

一方、脂肪族ポリラクトンとしては、炭素数4～11のラクトンの単独重合体または2種以上の共重合体である。特に好適なポリラクトンとして、ポリ(ε-カプロラクトン)を挙げることができる。

該ポリラクトン類の、得られるポリエステルブロック共重合体における含量は、形状記憶特性からみて60重量%から99重量%の範囲である。好ましくは70重量%から99重量%の範囲であり、さらに好ましくは80重量%から98重量%の範囲である。

さらに、該ポリエステルブロック共重合体が十分な形状記憶特性を発現するためには、示差走査熱量計(DSC)を測定したとき、0℃から80℃の温度範囲に現れるポリラクトンブロックの結

晶部分の融解と考えられるピークの融解熱が、 0.5 cal/g 以上であり、好ましくは 2 cal/g である必要がある。これ以下の融解熱を示す該共重合体は単なるエラストマもしくはソフトポリマとなり形状記憶効果を持たないか、持ったとしても高温時において与えた成形時と異なる形状を温度を下げた時に保持する性質が極めて低い。

次に、本発明樹脂の製造例について述べる。すなわち、本発明樹脂における熱可塑性ポリエステルブロック共重合体の製造法は、生成する該共重合体の DSC によって測定される 0°C から 80°C の温度範囲に現れる融解熱が前述の条件を満たす反応条件を保つ以外は任意であり、公知の重合方法を用いて製造することができる。例えば、ハードセグメントであるポリエステルを重合後、ラク톤を添加混合して、開環付加重合する方法、ハードセグメントであるポリエステルをベレット化した後、ラクトンとともに反応缶で熔融混合し、ラク톤を付加重合する方法、あるいはハードセグメントであるポリエステルとポリラク톤を両

ポリエステルを熔融温度以上で混合し、エステル交換反応する方法などを挙げることができる。融解ピークの融解熱を前述の条件に保つには、ハードセグメントとソフトセグメントのランダム化を抑え、ブロック性をできるだけ高めることが必要であり、用いる触媒、反応温度等の制御により条件を選定することで可能となる。

ここでポリラクトンセグメントの重合に利用できる触媒としては、無触媒でも可能であるが、有機錫化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタン化合物等を挙げることができる。

また、反応温度はポリエステルブロック共重合体の種類、組成によっても異なるが、 180°C から 260°C の範囲が好適である。

ハードセグメントであるポリエステルの製造は公知の方法によって達成できる。好適な方法の一例として、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、モル的に過剰なジオールを加熱反応させる方法を挙げることができる。この反応は通常のエステル化もしくはエステル交換反応触媒存

在下において、約 $150 \sim 260^\circ\text{C}$ の温度、減圧あるいは常圧下で行われる。このエステル化あるいはエステル交換反応の後、引続き、必要に応じて触媒その他の添加剤を加え、減圧下 $180 \sim 320^\circ\text{C}$ の温度で重合反応を進めることによって目的のポリエステルを製造することができる。さらに、必要に応じて固相重合を組み合わせてもよい。なお、重合時に分岐剤、安定剤、核剤、無機充填剤、顔料、その他の添加剤を使用することもできる。

<発明の効果>

本発明により溶融成形可能な形状記憶機能性という新規な特性を有する熱可塑性樹脂が提供される。

本発明の形状記憶性樹脂は熱可塑性であり成形性に優れることから、成形用樹脂、エラストマ等として好適に利用できる。また、繊維、布はく、不織布等、さらにはシート等の分野において、優れた性能を発揮することができる。

<実施例>

以下本発明を実施例により具体的に説明する。

なお、実施例において DSC は昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。

実施例

(1) 熱可塑性ブロック共重合体の製造

テレフタル酸、1,4-ブタンジオール、および触媒としてテトラブチルチタネート、モノブチル錫オキシドから通常の重合方法に従ってポリブチレンテレフタレートを得た。次に、このポリマ 20 重量部に ϵ -カプロラクトン 114 重量部を添加し、窒素ガス雰囲気下 240°C で、約 1 時間加熱混合することにより重合反応を行い、目的の熱可塑性ブロック共重合体を得た。このものはポリマ中の ϵ -カプロラクトンセグメント含量が約 85 重量%であり、DSC により測定した低温域の融解ピークは、約 55°C 、約 1.5 cal/g であった。

(2) 形状記憶性発現の検証

得られた該共重合体を 180°C において、長さ 10 cm、直径 2 mm の直線ガット状に溶融成形した。

このものを約8.0℃の温水中で変形させた後、そのまま冷水に浸した。ガットは変形した状態で室温下数日間以上全く変化しなかった。このガットを再び80℃の温水に浸したところ、瞬時に成形時の形状に復帰することを確認し、形状記憶性を検証することができた。

特許出願人 東レ株式会社